



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q91043

Koichiro SHIRAISHI, et al.

Appln. No.: 10/658,466

Group Art Unit: 1731

Confirmation No.: 2205

Examiner: Jason L. Lazorcik

Filed: September 10, 2003

For: METHOD OF PREPARATION OF GALSS ARTICLES

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

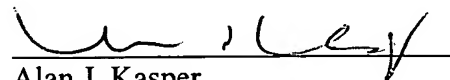
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860


Alan J. Kasper
Registration No. 25,426

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2002-264951

Date: September 11, 2006

BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

10/658,466

Q91043

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 1
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 1]

出 願 人 H O Y A 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A25105H

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 白石 幸一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 近江 成明

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 110000109

 【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

 【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 170347

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0205374

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 ガラス製品の製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成形型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法であって、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材を、加熱軟化工程に供し、次いで加圧成形工程に供することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】 予備成形されたガラス素材を、その表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上となるように洗浄し、かつ加熱軟化工程開始まで、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを維持できる環境で保持する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成形型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法であって、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材に表面層を形成した後に、加熱軟化工程および加圧成形工程に供することを特徴とするガラス製品の製造方法。

【請求項 4】 前記表面層が膜厚 0.1nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である炭素を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 予備成形されたガラス素材を、その表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上となるように洗浄し、かつ表面層を形成するまで、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを維持できる環境で保持する、請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、加熱軟化したガラス素材を成形型内でプレス成形するガラス製品、特にガラス光学素子の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

精密光学ガラス素子を簡便に生産性よく成形する方法として、モールドプレス法がある。モールドプレス法は、予めガラスを溶融固化もしくは冷間加工して所定の形状にした成形用ガラス素材を成形用型内に投入し、加熱軟化により成形可

能になった状態でこれを押圧し、成形されたガラス素子が型内に保持された状態でこれを冷却してガラス素子を得る方法である。精密加工された金型を用いるため、この方法によれば、成形後のガラス素子の研磨加工を要しない。

【0003】

モールドプレス法によってガラス素子を成形する場合、成形用ガラス素材と金型とがガラスの軟化点以上の高温で密着する。そのため、ガラスと型の界面で反応が生じてガラスの一部が金型表面に融着したり、ガラス素子の表面にクモリ、白濁が生じたり、ワレ等の欠陥が発生し、良好なガラスレンズを得るには困難があった。

【0004】

これらの問題に対し、ガラス素材の表面をあらかじめ改質する方法が知られている。

特許文献1には、成形用ガラス素材をその粘度が $10^9 \sim 10^{14}$ ポアズの範囲に存するような温度で 10^3 Pa以下の減圧下に暴露する方法が開示されている。この方法では、ガラス素子表面のクモリや白濁の発生の原因を、成形用ガラス素材の表面の反応性や揮発と解釈し、これらを低減するために、上述のとおり、減圧下での加熱処理を行う。

【0005】

この方法によれば、一定の効果が見られるものの、減圧下での加熱処理と云う手段では成形用ガラス素材の表面層の状態が不均一となるためか、同一金型で繰り返し成形、たとえば500回以上の連続成形を行うと、金型の表面もしくは金型に設けた離型膜の表面に部分的に融着が発生して不良率が急増し、十分に満足いく結果は得られなかった。

【0006】

また、成形用ガラス素材の表面に膜を形成する方法が知られている。

特許文献2には、ガラスと型の相互に対向する表面のうち少なくとも一方に炭素膜を形成することにより、融着を防止する方法が記載されている。

【0007】

特許文献3には、酸化イットリウムや酸化セリウムなどIIIA属の金属酸化物を

真空蒸着やスパッタ法で、ガラス表面に被膜として形成する方法が開示されている。

【0 0 0 8】

特許文献 4 には、Mo、W 及び Nb などの硫化物やセレン化物を真空蒸着やスパッタ法でガラス表面に被膜として形成する方法が開示されている。

【0 0 0 9】

これらの方法によれば、一定の効果がえられるものの、成形用ガラス素材の表面に膜を成膜するための大がかりな設備が必要となる。さらには、同一金型で繰り返し成形、例えば、1000 回以上の連続成形を行うと、突発的に成形後の光学ガラス素子表面の白濁、曇り、ワレが発生し、十分に満足のいくものではなかった。

【0 0 1 0】

【特許文献 1】 特開平 9 - 7 1 4 2 4 号公報

【特許文献 2】 特公平 2 - 3 1 0 1 2 号公報

【特許文献 3】 特開平 8 - 2 7 7 1 2 5 号公報

【特許文献 4】 特開平 1 1 - 2 3 6 2 2 5 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、大がかりな設備を必要とせず、簡便に、表面にクモリ、白濁もしくはワレが生じないガラス製品を得ることができるガラス製品の製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明は以下の通りである。

〔請求項 1〕 予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成形型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法であって、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材を、加熱軟化工程に供し、次いで加圧成形工程に供することを特徴とする製造方法。

〔請求項 2〕 予備成形されたガラス素材を、その表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$

以上となるように洗浄し、かつ加熱軟化工程開始まで、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを維持できる環境で保持する、請求項1に記載の製造方法。

〔請求項3〕 予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成型型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法であって、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材に表面層を形成した後に、加熱軟化工程および加圧成形工程に供することを特徴とするガラス製品の製造方法。

〔請求項4〕 前記表面層が膜厚 0.1nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である炭素を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項3記載の製造方法。

〔請求項5〕 予備成形されたガラス素材を、その表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上となるように洗浄し、かつ表面層を形成するまで、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを維持できる環境で保持する、請求項3または4に記載の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成型型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法であって、
第1の態様は、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材を、加熱軟化工程に供し、次いで加圧成形工程に供することを特徴とし、
第2の態様は、 $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材に表面層を形成した後に、加熱軟化工程および加圧成形工程に供することを特徴とする。
いずれの態様においても、予備成形されたガラス素材として、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であるガラス素材を用いる。

【0014】

成形された光学素子の白濁、曇りといった外観不良、及びワレが、主に、成形用ガラス素材と型表面もしくは離型膜表面との融着に起因することは、経験的に知られている。さらに、本発明者らは、詳細に調査した結果、この融着の大部分が、型表面もしくは離型膜表面に付着した異物を起点にして発生していることを究明した。ESCA等の表面分析の結果、この異物の主成分は、成形用ガラス素材中には含まれない有機系のものであった。そして、さらに検討した結果、成形用ガラス素材表面に存在する微量な汚れが、プレスを重ねることにより、型表面もし

くは離型膜表面に濃縮されることがわかった。

【0015】

また、成形用ガラス素材の表面に炭素膜を形成した場合でも、融着不良が急増するプレス回数は延長されるが、やはり、1000回程度の連続プレスで融着不良が急増していた。そこで、融着不良が急増した型表面について検討したところ、上記と同様に異物が付着しており、これをESCA等の表面分析した結果、同様に、この異物の主成分は、成形用ガラス素材中には含まれない有機系のものであった。

成形用ガラス素材の表面に炭素膜を形成した場合でも、成形用ガラス素材表面の微量な汚れが、プレスを重ねることにより、型表面もしくは離型膜表面に濃縮されることがわかった。

【0016】

成形用ガラス素材表面の有機系汚れは微量であるため、直接評価することは困難である。しかし、本発明者らは、成形用ガラス素材表面の有機系汚れを、純水、 CH_2I_2 、グリセリン、イソペンタン、パーフルオロヘキサン等の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて解析される表面自由エネルギーにより定量的に評価できることを見出した。表面自由エネルギー値が小さい成形用ガラス素材は、有機系汚れが多いことも判明した。そして、さらに、成形用ガラス素材の表面エネルギーとプレス回数による融着不良率の推移について調査した。

【0017】

表1に、光学ガラスM-LAC130 (HOYA(株)製)の成形用ガラス素材について、表面自由エネルギーとプレス回数による融着不良率の推移を調査した結果を示す。

この実験では、成形用ガラス素材の表面を所定の表面自由エネルギーになるように調整した後に、炭素膜を形成している。この結果から、成形用ガラス素材の表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上では、融着発生が飛躍的に低減することが分かる。また、成形用ガラス素材の表面に炭素膜を形成した場合について同様の調査を行い、その結果を表2に示す。この場合でも、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の成形用ガラス素材に表面層を形成したものは、融着発生が飛躍的に低減することが分かる。

【0018】

【表 1】

表 1 M-LAC130 の成形用ガラス素材の連続プレスにおける融着不良率の推移

表面自由エネルギー	プレス 500 回	プレス 1000 回	プレス 1500 回	プレス 2000 回
$<55 \text{ mJ/m}^2$	8%	89%	—	—
$55\sim59 \text{ mJ/m}^2$	0%	0%	8%	71%
$60\sim64 \text{ mJ/m}^2$	0%	0%	0%	15%
$\geq 65 \text{ mJ/m}^2$	0%	0%	0%	2%

【0019】

【表 2】

表 2 表面に炭素膜を形成した M-LAC130 の成形用ガラス素材の連続プレスにおける融着不良率の推移

表面自由エネルギー	プレス 1000 回	プレス 1500 回	プレス 2000 回	プレス 3000 回
$<55 \text{ mJ/m}^2$	49%	96%	—	—
$55\sim59 \text{ mJ/m}^2$	0%	2%	31%	—
$60\sim64 \text{ mJ/m}^2$	0%	0%	0%	9%
$\geq 65 \text{ mJ/m}^2$	0%	0%	0%	4%

【0020】

本発明は、この究明された結果をもとになされたものであり、表面自由エネルギーを 60mJ/m^2 以上にした成形用ガラス素材を用いることで、融着不良を飛躍的に低減することができる。

【0021】

表面エネルギーが 60mJ/m^2 未満であるガラス素材をプレス成形に供し続けると、汚れの型表面または離型膜表面への付着、濃縮が、少ないプレス回数でも発生し易くなる。その結果、ガラス素材の型表面または離型膜表面への融着、特にサブ μm サイズの微小な融着が多数発生し、成形された光学素子にクモリや白濁などの欠陥が生じる。上記表からは、表面自由エネルギーを 65mJ/m^2 以上にした成形用ガラス素材を用いることがさらに好ましいことが分かる。

【 0 0 2 2 】

60mJ/m²以上の表面自由エネルギーを有する成形用ガラス素材は、成形用ガラス素材を精密に洗浄することにより得られる。さらに、成形用ガラス素材の表面には、大気中の微少な有機系汚れが付着、吸着し、時間の経過とともに有機系汚れが増加し、これに伴い、表面自由エネルギーも洗浄後の時間経過とともに低下する。従って、洗浄後、プレスまでの間、成形用ガラス素材を清浄な環境下で保管することも重要である。

【 0 0 2 3 】

成形用ガラス素材の精密洗浄の方法としては、汚れの物理的剥離、基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフおよび汚れの溶解の原理に基づく湿式法、UVオゾン処理や酸素プラズマ処理に代表される汚れの酸化分解を利用した乾式法等を適宜利用できる。

【 0 0 2 4 】

湿式法では、通常、「物理的剥離」→「基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフ」→「汚れの溶解」を、この順に行う。

「物理的剥離」では、超音波やブラッシングの手法が用いられる。洗浄効果を高めるための洗剤（酸性、中性、アルカリ性）などの薬液を添加し、物理作用と化学作用の相乗効果により、汚れを効率よく除去する。具体的には、例えば、以下のように行うことができる。

超音波やブラッシング；超音波は数KHz～数MHz、ブラッシングは光学ブラッシング

洗剤（酸性、中性、アルカリ性）などの薬液；一般的な光学用洗剤液（アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤など）

洗浄時間や温度；0.5分～15分、20℃～70℃

洗浄後にはリンスを行い、リンス（すすぎ）には、一般的に、純水が用いられる。

【 0 0 2 5 】

「基材表面エッチングをともなう汚れのリフトオフ」では、成形用ガラス素材表面のエッチングに適した酸性もしくはアルカリ性の薬剤を添加した溶液に、成

成形用ガラス素材を浸漬する。効果を高めるために、超音波や加熱などの手段を用いてもよい。

酸性もしくはアルカリ性の薬剤；炭酸水素アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムなど

薬剤を添加した溶液；純水

洗浄時間や温度；0.5分～60分、20℃～70℃

この洗浄の後にもリンスを行い、リンス（すすぎ）には、一般的に、純水が用いられる。

【0026】

また、「汚れの溶解」、とくに有機系汚れの溶解では、エチルエーテル、アセトン、イソプロピルアルコールなどの有機系溶剤に、成形用ガラス素材を浸漬する。効果を高めるために、超音波や加熱などの手段を用いてもよい。

洗浄時間や温度；0.5分～15分、20℃～70℃

リンス（すすぎ）には、一般的に、イソプロピルアルコールが用いられ、リンス後、ペーパー乾燥が用いられる。

【0027】

精密洗浄し、表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上になった成形用ガラス素材は、表面自由エネルギー低下の原因となる有機系汚染源から隔離することが好ましい。そのための成形用ガラス素材の保管方法としては、有機系汚染源が排除されたクリーン環境、たとえば、クラス1000以下でのクリーンルームもしくはクリーンブース内での保管が望ましい。また、プレス直前に、成形用ガラス素材を改めて洗浄する、たとえば乾式洗浄することが特に好ましい。

【0028】

上述のように、成形用ガラス素材表面には、大気中に存在する有機物も付着し、表面自由エネルギー低下の原因となる。そこで、プレス成形に $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上の表面自由エネルギーを有する成形用ガラス素材を確実に供給するために、成形用ガラス素材を加熱軟化する前に、成形用ガラス素材のロット毎に表面自由エネルギーの抜き取り検査することが好ましい。そして、検査の結果、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上のロットの成形用ガラス素材のみ加熱軟化工程に供

する。表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満のロットの成形用ガラス素材は、再度、精密洗浄に供する。尚、ロット毎の検査結果を有効にするために、あらかじめ、ロット内の表面自由エネルギーのバラツキが $\pm 2\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下になるように、洗浄法および保管法を精査することが好ましい。

【0029】

また、特に、離型し難いレンズ形状であったり、金型の成形面もしくは離型膜が消耗し易い場合には、離型促進を目的に、予備成形されたガラスの表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である成形用ガラス素材に表面層を形成することができる。より好ましくは、表面自由エネルギーが $65\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であるガラス素材に表面層を形成する。

【0030】

表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である成形用ガラス素材は、上述のように精密洗浄し、クリーン環境で保管し、さらには、成形用ガラス素材に表面層を形成する前に、成形用ガラス素材のロット毎に表面自由エネルギーの抜き取り検査をする。そして、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上のロットの成形用ガラス素材のみを表面層形成工程に供する。表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満のロットの成形用ガラス素材は、再度、精密洗浄に供する。上記と同様に、あらかじめ、ロット内の表面自由エネルギーのバラツキが $\pm 2\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下になるように、洗浄法および保管法を精査することが好ましい。

【0031】

表面層については後述するが、表面層を形成すると、表面層形成前に比べて表面自由エネルギーは低下する。しかし、表面層を形成すると、ガラス素材の汚染速度が表面層を有さないガラス素材に比較して大きく低下するため、前述のようなクリーン環境で保管管理を行なわなくても、所定の効果(成形された光学素子にクモリや白濁などの欠陥が生じることを防止する効果)が得られるという利点がある。

【0032】

ガラス素材に設ける表面層としては、炭素を主成分とする薄膜や自己組織化膜等を挙げることができる。

炭素を主成分とする薄膜は、例えば、膜厚 0.1nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である膜であることが好ましい。炭素を主成分とする薄膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC）、水素化ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC:H）、テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C）水素化テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C:H）、アモルファス炭素膜（以下、a-C）、水素化アモルファス炭素膜（以下、a-C:H）等から選ばれる。

【0033】

また、炭素を主成分とする薄膜の成膜（形成）は、CVD法、DC-プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法、光CVD法、レーザーCVD法等のプラズマCVD法、イオンプレーティング法などのイオン化蒸着法、スパッタ法、蒸着法やFCA(Filtered Cathodic Arc)法等の手法によって形成される。炭素を主成分とする薄膜の膜厚は、 $0.1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 程度であれば良く、特に $0.5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ が好適である。膜厚が薄すぎると離型性が低下する傾向があり、膜厚が厚過ぎると融着、クモリ、白濁および／もしくはワレの防止効果が飽和する傾向があったり、成形用ガラス素材の表面層状態が不均一になり、バラツキが大きくなり易い。

【0034】

自己組織化膜とは、杉村博之、高井治；日本学術振興会薄膜第131委員会第199回研究資料 平成12.2.1 p.34-39、Seunghwan Lee, Young-Seok Shon, Ramon Colorado, Jr., Rebecca L. Guenard, T. Randall Lee and Scott S. Perry；Langmuir 16巻(2000), p.2220-2224等の文献により知られており、図3に示す様に、溶液3中の分子4が被成膜基材5の表面上に自己的に配列・組織化して形成された膜6である。自己組織化膜は、ガラス素材を、例えば、自己組織化膜用コーティング液へ浸漬することで形成できる。

【0035】

自己組織化膜が設けられたガラス素材は、その最表面において、分子配列がそろった有機分子会合体を形成しており、接触する物体との摩擦を極めて低くすることができる。例えば、特定の有機分子を選択し、その溶液にガラス素材を曝し、反応条件を整えることにより、有機分子の配向性がそろった有機単分子膜が形

成される。膜形成前に、膜形成を効率的に行なうための前処理を行なってもよい。この膜は、熱力学的にも安定であり、用いた有機分子によりその末端の官能基の性質に依存した物理・化学的性質を制御することができる。

【0036】

自己組織化膜は英語ではself-assembled monolayer (SAM) と呼ばれており、一度の成膜処理で表面に形成される単分子層を指す場合もあるが、成膜を繰り返して処理することで、多分子層の成膜も可能であり、本発明における自己組織化膜は、単分子層のみではなく、図4に示す様な多分子層の9や10を含む。

【0037】

上記自己組織化膜は、トリアルキルシラン化合物、ジアルキルシラン化合物、アルキルシラン化合物、アルキルジメチルシラン化合物、アルカンチオール化合物、ジアルキルスルフィド化合物、ジアルキルジスルフィド化合物、ジメチルアンモニウム化合物、などの内から選ばれた少なくとも1つであることができる。

【0038】

本発明において、ガラス素材表面に形成される自己組織化膜の膜厚は0.1nm以上30nm以下であることが好ましい。自己組織化膜の膜厚が0.1nm未満および自己組織化膜の膜厚が30nmを超えると、プレスしたレンズ表面のクモリ、白濁および／もしくはワレの防止効果が低減する傾向がある。自己組織化膜の膜厚は0.5nm以上20nm以下であることがさらに好ましい。

【0039】

自己組織化膜の内部状態、すなわち自己組織化の有無は、たとえばESCAおよびIR-RASで分析・解析することができる。自己組織化膜の膜厚は、たとえばESCAによって測定することができる。

【0040】

自己組織化膜は、例えば、特定の有機分子を選択し、この有機分子を含有する溶液にガラス素材を浸漬し、反応条件を整えることにより、有機分子の配向性がそろった有機単分子膜が形成されることにより形成できる。膜形成を効率的に行うための前処理を行ってもよい。有機分子としては、たとえば、反応性有機珪素含有化合物、反応性有機硫黄含有化合物、反応性有機窒素含有化合物または反応

性有機フッ素含有化合物を挙げることができる。

【0041】

反応性有機珪素含有化合物、反応性有機硫黄含有化合物、反応性有機窒素含有化合物または反応性有機フッ素含有化合物としては、以下の化合物を挙げることができる。ただし、これらの化合物に限定されるものではなく、ガラス素材表面において自己組織化膜を形成できる物質であればよい。

【0042】

上記自己組織化膜は、具体的には、以下の素材を用いて形成することができる。即ち、クロロトリアルキルシラン化合物として、クロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、(3-シアノプロピル)ジメチルクロロシラン、クロロトリフルオロメチルシランなどおよびこれらの誘導化合物、ジクロロジアルキルシラン化合物として、ジクロロジメチルシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジクロロジフルオロメチルシラン、ジクロロ-n-オクタデシルメチルシラン、n-オクチルメチルジクロロシラン、ジクロロシクロヘキシルメチルシランなどおよびこれらの誘導化合物、トリクロロアルキルシラン化合物として、トリクロロビニルシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、イソブチルトリクロロシラン、n-オクタフルオロデシルトリクロロシラン、シアノヘキシルトリクロロシランなどおよびこれらの誘導化合物、トリクロロアリールシラン化合物としてフェニルトリクロロシラン、アルキルジメチル（ジメチルアミド）シラン化合物として、トリメチル（ジメチルアミド）シラン、トリエチル（ジメチルアミド）シラン、ペンタフルオロフェニルジメチル（ジメチルアミド）シラン、トリフルオロメチル（ジメチルアミド）シラン、tert-ブチルジメチル（ジメチルアミド）シラン、(3-シアノプロピル)ジメチル（ジメチルアミド）シランなどおよびこれらの誘導化合物、アルカンチオール化合物として、1-ブタンチオール、1-デカンチオール、1-フルオロデカンチオール、o-アミノチオフェノール、2-メチル-2-プロパンチオール、n-オクタデカンチオールなどおよびこれらの誘導化合物、

ジアルキルスルフィド化合物として、エチルメチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、*n*-ヘキシルスルフィド、フルオロエチルメチルスルフィド、フェニルビニルスルフィドなどおよびこれらの誘導化合物、
エチルフェニルスルフィド及びその誘導化合物、
ジアルキルジスルフィド化合物として、*p*-トリルジスルフィド、ジアリルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、フルオロメチルプロピルジスルフィド、ジフルフリルジスルフィドなどおよびこれらの誘導化合物、
メチルフェニルジスルフィドおよびその誘導化合物、
ジメチルアンモニウム化合物として、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムアセテート、ジオクタデシルジメチルアンモニウムアセテート、臭化ジエイコシルジメチルアンモニウム、ヨウ化ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジオクタフルオロデシルジメチルアンモニウムアセテート、ヨウ化ジメチルジオレイルアンモニウムなどおよびこれらの誘導化合物、
などの内から選ばれた少なくとも1つを用いることができる。

【0043】

自己組織化膜は、自己組織化膜の出発原料を溶解した有機溶液に予備成形されたガラス素材を浸漬することにより成膜した表面層であることが好ましい。

【0044】

図1、2は本発明に使用される成形用ガラス素材を模式的に示す断面図である。本発明の第1の態様の方法で使用される成形用ガラス素材は、図1に示すように、予備成形されたガラス素材1の表面2の表面自由エネルギーが 60mJ/m^2 以上であるガラス素材である。また、本発明の第2の態様の方法で使用される成形用ガラス素材は、図2に示すように、表面自由エネルギーが 60mJ/m^2 以上である予備成形されたガラス素材1の表面に表面層3を形成したガラス素材である。

【0045】

本発明のガラス製品の製造方法は、上記で説明した予備成形されたガラス素材を加熱軟化し、次いで成形型により加圧成形する。ガラス素材の加圧成形は、公知の手段で行うことができる。例えば、ガラス素材を精密に形状加工した成形型に導入し、その粘度が $10^8 \sim 10^{12}$ ポイズ相当となる温度に加熱、軟化し、これを

、押圧することによって、型の成形面をガラス素材に転写する。もしくは、あらかじめ、その粘度が $10^8 \sim 10^{12}$ ポイズ相当の温度に昇温したガラス素材を、精密に形状加工した成形型に導入し、これを、押圧することによって、型の成形面をガラス素材に転写する。成形時の雰囲気は、非酸化性とすることが好ましい。この後、型とガラス素材を、冷却し、好ましくは T_g 以下の温度となったところで、離型し、成形された光学素子を取り出す。

【0046】

成形型の型母材としては、SiCのほか、WC、TiC、TaC、BN、TiN、AlN、Si₃N₄、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、W、Ta、Mo、サーメット、サイアロン、ムライト、カーボン・コンポジット (C/C)、カーボンファイバー (CF)、WC-C_o合金等から選ばれる材料等から選ばれることができる。

【0047】

さらに母材表面に離型膜を有する成形型が使用でき、母材表面に成膜される離型膜としては、ダイヤモンド状炭素膜 (以下、DLC)、水素化ダイヤモンド状炭素膜 (以下、DLC:H)、テトラヘドラルアモルファス炭素膜 (以下、ta-C) 水素化テトラヘドラルアモルファス炭素膜 (以下、ta-C:H)、アモルファス炭素膜 (以下、a-C)、水素化アモルファス炭素膜 (以下、a-C:H) 等から選ばれる炭素系被膜、Si₃N₄、TiAlN、TiCrN、CrN、Cr_xN_y、AlN、TiN等の窒化物被膜もしくは複合多層膜または積層膜 (AlN/CrN、TiN/CrN等)、Pt-Au、Pt-Ir-Au、Pt-Rh-Auなど白金を主成分とする貴金属合金被膜などの膜を用いることもできる。

【0048】

離型膜の成膜は、DC-プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法、光CVD法、レーザーCVD法等のプラズマCVD法、イオンプレーティング法などのイオン化蒸着法、スパッタ法、蒸着法やFCA (Filtered Cathodic Arc) 法等の手法によっても良い。

【0049】

本発明の製造方法で製造されるガラス製品は、例えば、レンズ、ミラー、グレーティング、プリズム、マイクロレンズ、積層型回折光学素子等の光学素子であ

ることができ、光学素子以外のガラス成形品であることもできる。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

市販の光学用精密洗浄機を用いて、湿式洗浄法にて高精度に洗浄され、かつ、洗浄後も窒素ガス中の清浄度の高い環境に保管した光学素子成形素材について、洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて表面自由エネルギーを評価した。全てのロットについて、表面自由エネルギーの最低値は $68\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上と、本発明の請求範囲である表面エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上を満足していた。

【0051】

尚、湿式洗浄法による高精度洗浄は、以下のように行った。

①市水槽(超音波)1分→②市水槽(超音波)1分→③洗浄槽(超音波)1分→④純水槽(超音波)1分→⑤純水槽(超音波)1分→⑥イソプロピルアルコール槽(超音波)1分→⑦イソプロピルアルコール槽(超音波)1分→⑧ペーパー乾燥槽
①～⑦は 30°C で行う。

【0052】

窒素ガス中の清浄度の高い環境での保管は、具体的に以下の条件で行った。

真空デシケータ中に光学素子成形素材をセットし、 10^{-2}Torr 以下まで真空引きした後、窒素を大気圧まで導入する窒素ガス置換を3回繰り返した後、その窒素雰囲気下で保管した。

【0053】

純水および CH_2I_2 の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて行った表面自由エネルギーの評価は、以下のように行った。

固体表面自由エネルギー(γ)には分散力成分による寄与(γ^{LW})と酸-塩基相互作用による寄与(γ^{AB})の和で表される。

【数 1】

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

【数 2】

$$\gamma^{AB} = 2 (\gamma_s^{\oplus} \cdot \gamma^{\ominus})^{1/2}$$

ここで、 γ_s^+ は酸性表面パラメータ、 γ^- は塩基性表面パラメータである。

【数 3】

$$\gamma_i(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma^{LW} + \gamma^{AB})^{1/2} + 2 (\gamma_s^{\oplus} \cdot \gamma_i^{\ominus})^{1/2} + 2 (\gamma_s^{\ominus} \cdot \gamma_i^{\oplus})^{1/2}$$

i は液体（純水、 CH_2I_2 ）、s は固体、 θ は接触角である。

【0054】

なお、本実施例の光学素子成形素材のガラス材料はM-LAC130は、ガラス転移温度が 520°C であり、屈折率が1.69350、線膨張係数が $69 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である光学ガラス（HOYA（株）製）である。

【0055】

この光学素子成形素材を成形装置内に設置し、窒素ガス雰囲気中で、 610°C まで加熱して 150 kg/cm^2 の圧力で1分間加圧する。圧力を解除した後、冷却速度を -50°C/min で 480°C になるまで冷却し、その後は -200°C/min 以上の速度で冷却を行い、プレス成形物の温度が 200°C 以下に下がった後、成形物を取り出した。なお、成形型として、CVD法により作製した多結晶SiCの成形面を $R_{\text{max}} = 18 \text{ nm}$ に鏡面研磨したものを用いた後、成形面に離型膜として、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、DLC:H膜を成膜したものを用いた。

同一型で連続プレスし、プレス回数2000回までの光学素子の外観を観察した結果、良好であった。

【0056】

比較例 1

洗浄後、室内中に2日間放置にした以外は実施例1と同様に、同一型での連続プレスを行った。実施例1と同様に、洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて表面自由エネルギー

ギーを評価した。表面自由エネルギーの最低値は $42\text{mJ}/\text{m}^2$ であり、また、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満であるロットが28%あった。これらの光学素子成形素材を選別せずに連続プレスを開始した結果、650回で成形型のDLC:H離型膜表面に、サブ μm サイズのガラスと思われる融着物が認められた。さらに、この成形型でプレスが続けたところ、成形した光学素子にワレが連続して発生し、もはやプレスを続行することは不可能になった。光学素子のワレは、成形型のDLC:H離型膜表面の融着部を起点に発生しており、成形型表面の離型膜の再生が必要であった。

【0057】

実施例 2

洗浄後、室内中に2日間放置にしたこと以外、実施例1と同様にして作製した光学素子成形素材について、実施例1と同様に洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて表面自由エネルギーを評価した。表面自由エネルギーの最低値は $45\text{mJ}/\text{m}^2$ であり、また、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満であるロットが19%あった。表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満であるロットを除き、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であるロットのみの光学素子成形素材を、実施例1と同様に、連続プレスした。

同一型で連続プレスし、プレス回数2000回までの光学素子の外観を観察した結果、良好であった。

【0058】

実施例 3

実施例2と同様に、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であるロットのみの光学素子成形素材について、CVD法にてa-C:Hを膜厚1nm成膜した。同一型で連続プレスした。プレス回数2000回までの光学素子の外観を観察した結果、表3のとおり、外観品質は良好もしくは極めて良好であった。

【0059】

比較例 2

洗浄後、室内中に1週間放置にした以外、実施例1と同様に作製した光学素子

成形素材について、洗浄・保管ロット毎に抜き取り検査を行い、純水および CH_2I_2 の濡れ角測定より拡張フォークス法を用いて表面自由エネルギーを評価した。表面自由エネルギーの最低値は $38\text{mJ}/\text{m}^2$ であり、また、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 未満であるロットが42%あった。これらの光学素子成形素材を選別せずに、CVD法にてa-C:Hを膜厚1nm成膜した後、連続プレスを開始した。1200回で成形型のDLC:H離型膜表面に、サブ μm サイズのガラスと思われる融着物が認められた。さらに、この成形型でプレスが続けた結果、成形した光学素子にワレが連続して発生し、もはやプレスを続行することは不可能になった。光学素子のワレは、成形型のDLC:H離型膜表面の融着部を起点に発生しており、成形型表面の離型膜の再生が必要であった。

【0060】

実施例 4～11

実施例 2 と同様に、表面自由エネルギーの最低値が $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であるロットのみの光学素子成形素材について、表 3 の表面層を成膜したのち、同一型で連続プレスした。プレス回数2000回までの光学素子の外観を観察した結果、表 3 のとおり、外観品質は良好もしくは極めて良好であった。

【0061】

【表 3】

表 3 実施例 & 比較例の一覧

要件	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3
ガラス材料 (T _g /T _s)	M-LAC130 (520/560)	M-LAC130 (520/560)	M-LAC130 (520/560)	M-LAC130 (520/560)
洗浄方法/ 保管	湿式法/窒素 ガス中保管	湿式法/ 室内放置	湿式法/ 室内放置	湿式法/ 室内放置
ロットごとの 表面自由エネ ルギーの最低 値	68mJ/m ²	42mJ/m ²	45mJ/m ²	42mJ/m ²
表面自由エネ ルギーの最低 値が 60mJ/m ² 未満のロット 割合	0%	28%	19%	21%
ロット選別	なし	なし	あり	あり
表面層	なし	なし	なし	a-C:H
成膜法				CVD法
膜厚				1nm
光学素子外観 *	◎	×	○	◎

【0062】

【表 4】

要件	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ガラス材料 (T _g /T _s)	M-LAC130 (520/560)	M-BACD12 (500/540)	M-BACD12 (500/540)	M-BACD12 (500/540)
洗浄方法/ 保管	湿式法→UV オゾン洗浄/ クラス 100 の クリーンルー ム内保管	湿式法/ クラス 100 の クリーンルー ム内保管	湿式法/ クラス 100 の クリーンルー ム内保管	湿式法→UV オゾン洗浄/ クラス 100 の クリーンルー ム内保管
ロットごとの 表面自由エネ ルギーの最低 値	73mJ/m ²	63mJ/m ²	62mJ/m ²	81mJ/m ²
ロット選別	なし	なし	なし	なし
表面層	なし	なし	a-C:H	自己組織化膜
成膜法			CVD法	クロロトリメ チルシラン 1wt%のヘキ サン溶液に 20℃/60 秒浸 漬
膜厚			1300nm	4nm
光学素子外観 *	◎	○	○	◎

【0063】

【表 5】

要件	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ガラス材料 (T _g /T _s)	M-LAF81 (500/535)	C5000 (365/403)	M-NBFD130 (560/600)	C5000 (365/403)
洗浄方法／保 管	UV オゾン洗 浄／室内保管	湿式法／ 室内放置	湿式法／ クラス 100 の クリーンルー ム内保管	湿式法→UV オゾン洗浄／ 窒素ガス中保 管
ロットごとの 表面自由エネ ルギーの最低 値	58mJ/m ²	45mJ/m ²	71mJ/m ²	62mJ/m ²
ロット選別	あり	あり	なし	なし
表面層	なし	C	ta-C	なし
成膜法		蒸着	FCA 法	
膜厚	—	2nm	3nm	
光学素子外観 *	○	◎	◎	◎

* 光学素子外観；同一型でプレスを2000回繰り返したまでの光学素子の外観

◎：2000回のプレスで、ワレ、クモリ、白濁が見られない

○：2000回のプレスで、クモリ、白濁の生じたものが計50個以内

×：1000回までのプレスで、ワレが発生

【0064】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ガラス素材を成形用型でプレス成形し、光学素子を製造するに際して、予備成形されたガラスの表面自由エネルギーが60mJ/m²以上である成形用ガラス素材、または表面自由エネルギーが60mJ/m²以上である成形用ガラス素材に表面層を形成したガラス素材を用いることにより、クモリ、白濁および／もしくはワレ等を生じることなく安定してガラス製品を生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 成形用ガラス素材の説明図。

【図 2】 表面層を有する成形用ガラス素材の説明図。

【図 3】 自己組織化膜の説明図。

【図 4】 複分子層からなる自己組織化膜の説明図。

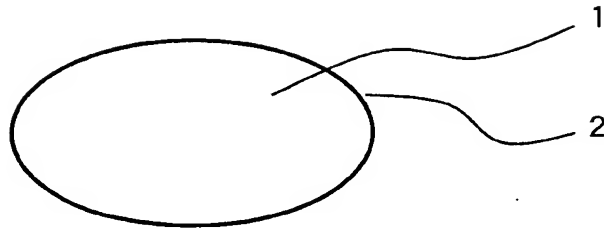
【符号の説明】

- 1 予備成形されたガラス
- 2 表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である表面
- 3 表面自由エネルギーが $60\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である表面の上に形成された表面層
- 4 自己組織化膜の出発原料を含む溶液（コーティング溶液）
- 5 溶液中の分子
- 6 被成膜基材
- 7 自己組織化膜
- 8 自己組織化膜の分子
- 9 複層化した自己組織化膜
- 10 複分子層からなる自己組織化膜
- 11 自己組織化膜の分子 A
- 12 自己組織化膜の分子 B
- 13 自己組織化膜の分子 1
- 14 自己組織化膜の分子 2
- 15 自己組織化膜の分子 3
- 16 自己組織化膜の分子 4

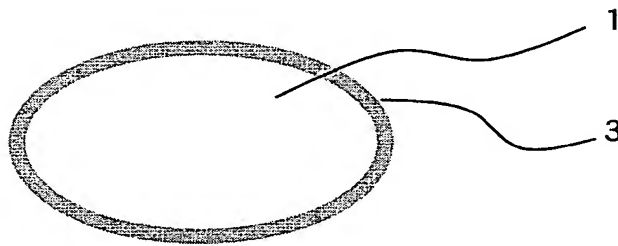
【書類名】

図面

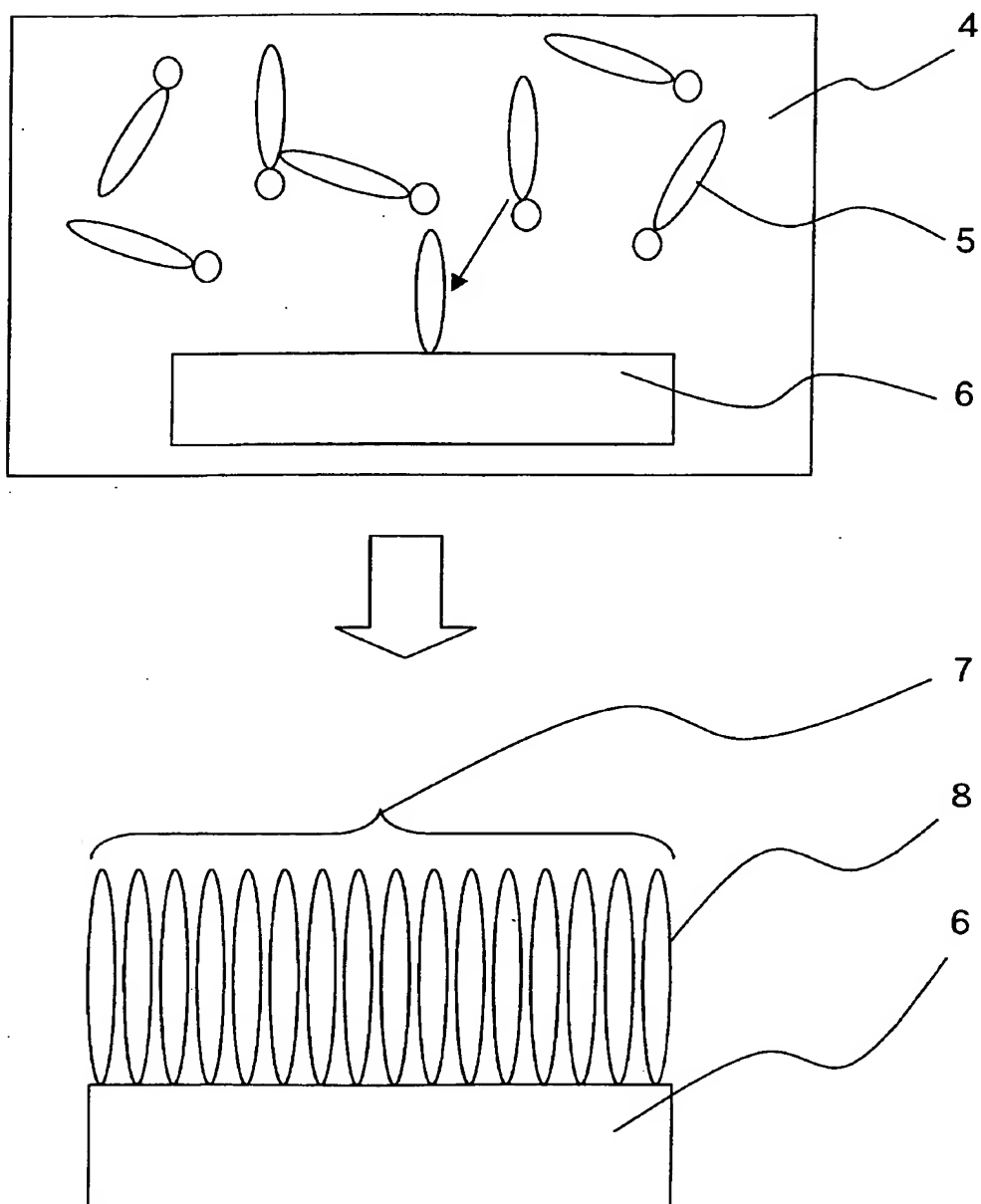
【図 1】



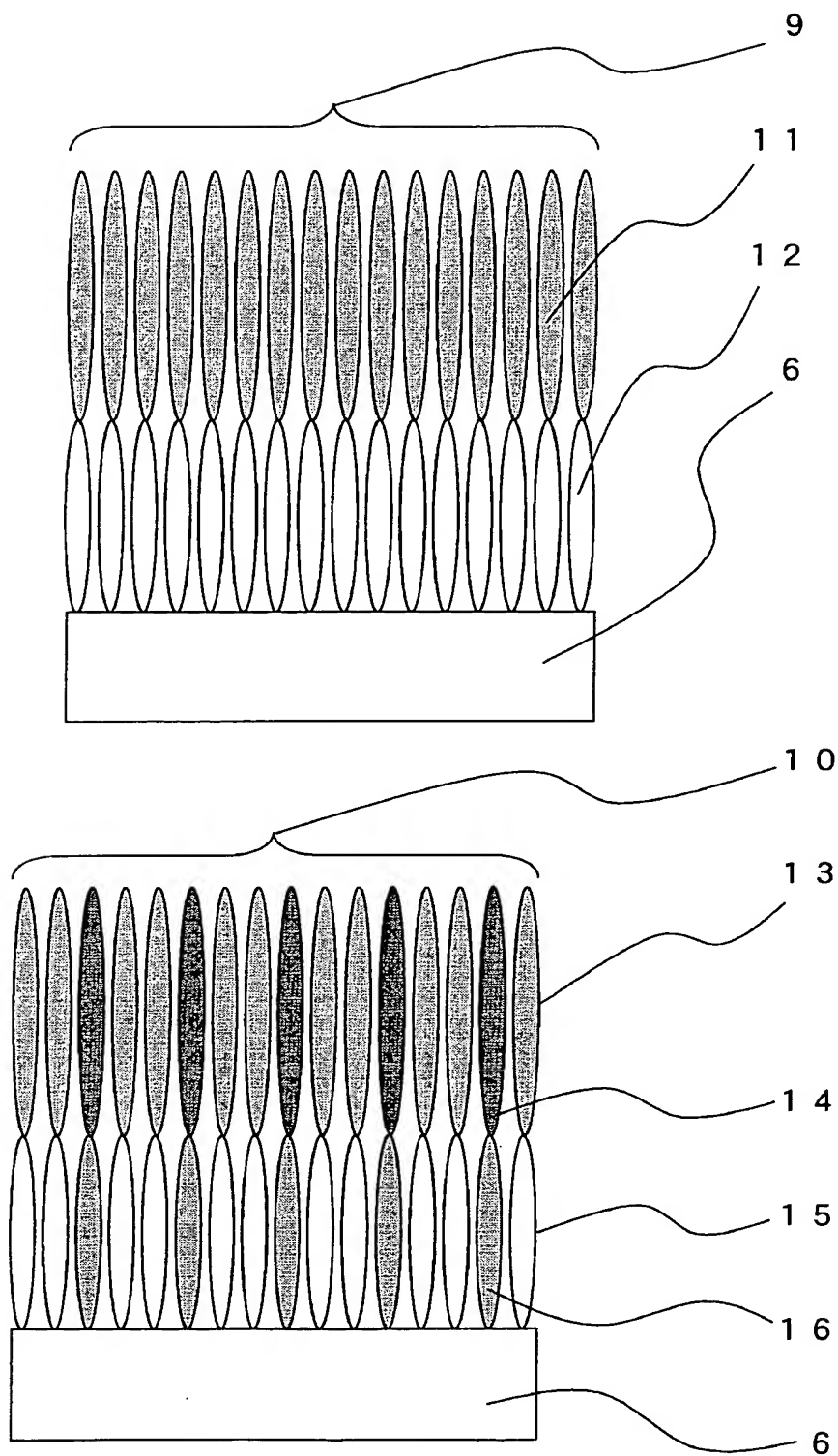
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 大がかりな設備を必要とせず、簡便に、表面にクモリ、白濁もしくはワレが生じないガラス製品を得ることができるガラス製品の製造方法を提供する。

【解決手段】 予備成形されたガラス素材を加熱軟化する工程、および成形型により加圧成形する工程を含む、ガラス製品の製造方法。60mJ/m²以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材を、加熱軟化工程に供し、次いで加圧成形工程に供するか、60mJ/m²以上の表面自由エネルギーを有するガラス素材に表面層を形成した後に、加熱軟化工程および加圧成形工程に供する。

【選択図】

特願 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 3 2 6 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

ホーヤ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

H O Y A 株式会社